

EP 165 138

European Patent Application No. 0,165,138 A2

---

Translated from French by the Ralph McElroy Co., Custom Division,  
P. O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA

Code: 1505-32112

## EUROPEAN PATENT OFFICE

## EUROPEAN PATENT APPLICATION

Publication NO. 0,165,138 A2

Int. Cl.<sup>4</sup>: C 11 D 1/62  
C 11 D 3/20  
C 11 D 1/835

Application No.: 85400960.2

Filing Date: May 15, 1985

Priority:  
Date: May 16, 1984  
Country: France  
No.: 8,407,601  
Date: March 6, 1985  
Country: France  
No.: 8,503,303

Date of Access  
to the Application: December 18, 1985  
Bulletin 85/51

Designated Contracting States: DE, GB, IT

CONCENTRATED SOFTENING COMPOSITIONS BASED  
ON CATIONIC QUATERNARY AMMONIUM SURFACTANTS

Applicant: Société anonyme called:  
Stepan Europe  
La Brandegaudière BP 127  
F-38340 Voreppe (FR)

## Inventors:

Paul Nivollet  
111 rue Plein Soleil  
F-38340 Voreppe (FR)  
Vincent Parlongue  
10 Route de Grenoble  
F-38430 Moirans (FR)  
Lionel Godefroy  
Le Clos Berard Bat. B  
Rue La Brunetière  
F-38500 Voiron (FR)

## Agent:

Marie-Louise Gillard et  
al., Cabinet Beau de  
Loménie 55,  
Rue d'Amsterdam  
F-75008 Paris (FR)

The compositions according to the invention contain, with respect to the total weight of the composition, 10-25 wt% of at least one quaternary ammonium cationic surfactant in combination with a viscosity-reducing organic salt, the viscosity of said composition being less than 300 mPa·sec.

Application: softeners for textiles.

The present invention relates to concentrated compositions or aqueous formulations based on quaternary ammonium surfactant compounds, intended in particular for softening textiles; it also relates to the preparation of these formulations.

Concentrated textile softeners are products which are becoming increasingly more sought after both by formulators and by the users. In fact, these products offer numerous advantages, as well as the same quality, compared to ordinary

textile softeners, which contain approximately 4-6% of quaternary ammonium salts.

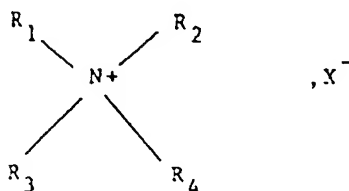
For the user, their price is generally attractive; they are packaged in smaller packages (thus requiring less space) and they are often more economical. For the manufacturer, with the same content of active substance, the packaging is smaller, resulting in a reduction in the packaging costs and the expenditure for the packages. Additionally, the storage, transport and handling costs are also lowered and the manufacturing capacities are increased. The only drawback of these formulations is that they are more difficult to prepare, particularly from the standpoint of stability and fluidity. In fact, these formulations must remain sufficiently fluid for correct flow in the distribution systems of clothes washing machines although, naturally, diluting the formulation to achieve this purpose, although more of a constraint, is still always a possibility.

The concentrated aqueous softener formulations according to the invention contain, with respect to the total weight of the composition, 10-25 wt% of at least one quaternary ammonium cationic surfactant in combination with a viscosity-reducing agent in sufficient quantity so that the viscosity of said formulation is less than 300 mPa·sec.

The formulations according to the invention can also contain nonionic surfactants as emulsifiers and stabilizers.

In the formulations according to the invention it is possible to use any type of surfactant based on quaternary ammonium containing at least one higher alkyl chain. Such surfactants are practically insoluble in water at concentrations of 5-20 wt% or more.

Among the preferred cationic surfactants used for the purposes of the invention, compounds with the following formula can be cited:



in which:

- $R_1$  and  $R_2$ , which may be identical or different, represent, independently of each other, hydrogen or lower alkyl radicals containing 1-4 carbon atoms with or without substitution, which may or may not be interrupted by one or more functional groups such as -OH, -O-, -CONH-, -COO-, etc., and/or polyalkoxylated chains containing 1-5 ether functions, such as polyethoxylated or polypropoxylated chains;
- $R_3$  and  $R_4$  represent long-chain aliphatic radicals with lipophilic character, consisting of 10 to approximately 24 carbon atoms, preferably 12-20 carbon atoms, which may or may not be connected by double bonds, with or without substitution and with or without interruption by at least one functional group such as -OH-, -O-, -CONH-, -COO-, etc.;

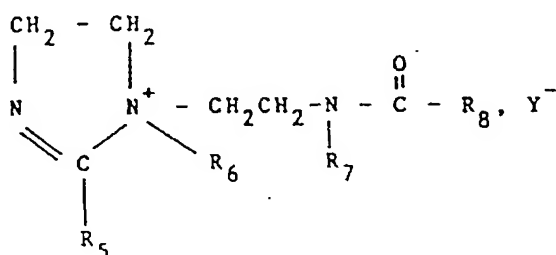
- X is an anion which is preferably a chloride, bromide, methyl sulfate, ethyl sulfate, acetate, lactate, formate, gluconate, phosphate, etc., ion.

Representative examples of these cationic softener surfactants for textiles are:

dimethyldi(hydrogenated tallow) ammonium chloride,  
 dimethyldi(tallow)ammonium chloride, dimethyldi(tallow)ammonium  
 methyl sulfate, dimethyldi(palm) ammonium chloride,  
 dimethyldihexadecylammonium chloride, dimethyldioctadecylammonium  
 chloride, diethyldihexadecylammonium chloride,  
 dieicosyldimethylammonium chloride,  
 di(2-stearoyloxyethyl)methyl-2-hydroxyethylammonium methyl  
 sulfate, di(2-palmitoyloxyethyl)methyl-2-hydroxyethylammonium  
 methyl sulfate, di(2-alkyloyloxyethyl)methyl-2-  
 hydroxyethylammonium methyl sulfate, N,N-bis(2-alkylamidoethyl)-  
 N-(2-hydroxyethyl)amine lactate, gluconate or acetate, and  
 products that are ethoxylated or propoxylated in tallow, olein,  
 palm oil, hydrogenated tallow or stearic chains [sic]. N,N-  
 Bis(2-alkylamidoethyl)-N-(2-hydroxypropyl)amine lactate,  
 gluconate or acetate and products that are ethoxylated or  
 propoxylated in tallow, olein, palm, hydrogenated tallow or  
 stearic chains. N,N-Bis-(2-alkylamidoethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-  
 N-methylammonium chloride or methyl sulfate and products  
 ethoxylated or propoxylated in tallow, olein, hydrogenated  
 tallow, palm, stearic chain. N,N-Bis(2-alkylamidoethyl)-N-(2-  
 hydroxypropyl)-N-methylammonium chloride or methyl sulfate and  
 the products which are ethoxylated or propoxylated in tallow,  
 olein, palm, hydrogenated tallow, stearic chains. N,N-  
 Bis(alkyl)-N-(2-hydroxypropyl)-N-methylammonium chloride or

methyl sulfate in a tallow, olein or palm chain. N-Alkyl-N-(2-alkyl acetate ester)-N,N-dimethylammonium chloride or methyl sulfate in a tallow, palm, hydrogenated tallow, olein or stearic chain.

Among the surfactants, the imidazolinium compounds with the following formula are also cited:



or the products of their hydrolysis,  
in which:

$\text{R}_5$  is an alkyl radical containing 8-25 carbon atoms, which may or may not be connected by double bonds,  $\text{R}_6$  is a hydrogen or an alkyl radical containing from 1 to 4 carbon atoms, preferably from 1 to 3 carbon atoms, which may or may not be substituted by one or more hydroxy or carboxy groups,  $\text{R}_7$  is a hydrogen or an alkyl radical containing from 1 to 4 carbon atoms,  $\text{R}_8$  is an alkyl radical containing from 9 to 25 carbon atoms, preferably from 12 to 20 carbon atoms, which may or may not be connected by one or more double bonds; Y is an anion, preferably of the chloride, bromide, methyl sulfate, ethyl sulfate, acetate, lactate, formate, gluconate, phosphate, etc., type.

These imidazolinium compounds include, in particular,

1-methyl-1-(alkyl(tallow)amido)ethyl-2-alkyl(tallow)-4,5-dihydroimidazolinium methoxysulfate [sic], 2-methyl-1-(alkyl(palm)amido)ethyl-2-heptadecyl-4,5-dihydroimidazolinium chloride, 2-heptadecyl-1-methyl-1-(2-stearyl-amido)ethylimidazolinium chloride, 2-lauryl-1-hydroxyethyl-1-oleylimidazolinium chloride.

One of more of these cationic surfactants are present in the formulation according to the invention at a concentration equal to or greater than 10 wt%. Below these concentrations, stable emulsions, with low viscosity, having a viscosity below 300 mPa·sec, are easy to prepare. The selection of the concentration of cationic surfactants is determined as a function of practical considerations. The concentration of cationic surfactants can range from 10 to 25% or more, but in general it is on the order of 15-20 wt%.

The other essential constituent of the formulations according to the invention is an agent that reduces the viscosity of concentrated emulsions of quaternary ammonium cationic surfactants so as to produce formulations which can be poured easily at room temperature.

It is well known that the addition of generally mineral salts to emulsions containing at least 4% of cationic surfactants allows a considerable reduction of the viscosity of the emulsions, but when these salts are used, a concentration limit is quickly reached and, moreover, the viscosity of emulsions so prepared changes fairly quickly during storage or the emulsions separate into two phases, even at ordinary temperature.

The viscosity-reducing agents used in the formulations according to the invention are organic salts whose particular

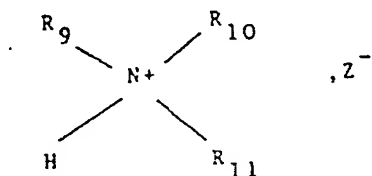


structure gives them a great efficacy compared to cationic surfactants but also compared to water (because of their readiness to form hydrogen bonds with water). These combined effects allow the obtention of a surprising reduction of the viscosity with a good stability over time and without risk of rupture.

The particular structure of these organic salts is due to the presence of several atoms with electronegative character, selected from oxygen, nitrogen, halogens and similar compounds, which can combine with the water molecules by hydrogen bonds.

These viscosity-reducing agents include notably organic salts, such as amine salts, quaternary ammonium or quaternary polyammonium salts, [or] carboxylate whose molecular weight is between 50 and 500, preferably between 100 and 450.

The amine salts are preferably salts with the formula:

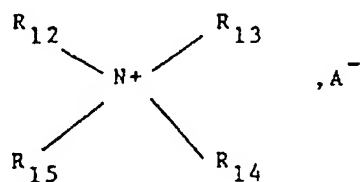


in which:

-  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  and  $\text{R}_{11}$  are hydrogen or radicals containing from 1 to 6 carbon atoms, preferably from 1 to 5 carbon atoms, which may or may not be substituted, and which may or may not be interrupted by one or more functions such as  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{COOH}$ ,

-COONa, etc., [and]

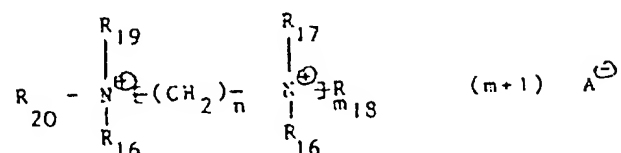
-  $Z^-$  is an anion selected from mineral anions of the chloride, bromide, sulfate, nitrate, phosphate, etc., type, or organic anions, such as, for example, gluconates, glutamates and similar compounds. In general, these salts have a molecular weight between 150 and 450. The quaternary ammonium salts preferably are salts with the formula:



in which:

- $R_{12}$  is preferably an alkyl radical containing 1-3 carbon atoms,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ , and  $R_{15}$  are radicals containing from 1 to 5 carbon atoms, which may or may not be substituted, and which may or may not be interrupted by functions of the type -OH, -O-, -COO-, -CONH-, -COOH, -COONa, etc., [and]
- $A^-$  is an anion selected preferably from chlorides, methyl sulfates, ethyl sulfates, bromides, phosphates and similar compounds. Their molecular weight is generally between 100 and 450.

The polyquaternary ammonium salts are preferably salts with the formula:



in which:

- $\text{R}_{16}$  is a hydrogen atom or an alkyl radical containing preferably from 1 to 3 carbon atoms,
- $\text{R}_{17}$ ,  $\text{R}_{18}$ ,  $\text{R}_{19}$  and  $\text{R}_{20}$  are radicals containing from 1 to 5 carbon atoms, which may or may not be substituted, and which may or may not be interrupted by functions of the type  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COONa}$ , etc.
- $\text{A}^-$  is an anion selected preferably from chlorides, methyl sulfates, ethyl sulfates, bromides, phosphates and similar compounds.
- $n$  is a whole number between 1 and 6.
- $m$  is a whole number between 1 and 12, the carbon chain connecting the nitrogen atoms possibly being interrupted by one or more functions of the ester, ether or amide type.

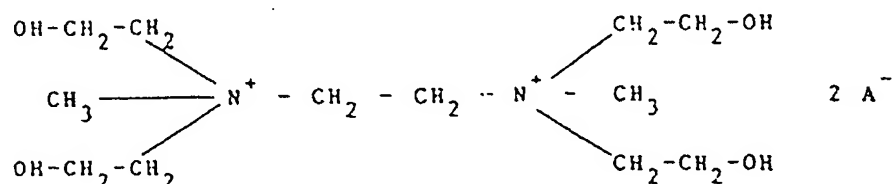
In general, their molecular weight is between 200 and 2,000, preferably between 200 and 1,200.

The carboxylates are salts of amines, alkaline or alkaline-earth metals of carboxylic mono- or polyacids containing 5 to 8 carbon atoms, and one or more carboxyl and/or hydroxy group.

As examples of organic salts that are particularly preferred for the purposes of the invention, one can cite the gluconates [and] glutamates of monoethanolamine, diethanolamine, [and] triethanolamine; N,N,N-tris(2-hydroxyethyl)-N-methylammonium chloride or methyl sulfate;

N,N,N-tris(2-hydroxyethyl)-N-ethylammonium chloride or ethyl sulfate; N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N,N-dimethylammonium chloride or methyl sulfate; N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-ethyl-N-methylammonium chloride or methyl sulfate; N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N,N-diethylammonium chloride or ethyl sulfate; gluconic acid and glutamic acid as well as their sodium, potassium and ammonium salts.

As examples of quaternary polyammonium salts that are appropriate of the purposes of the invention, one can cite N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)-N,N'-dimethylethylenediammonium dichloride or dimethyl sulfate with the formula:



in which A is the chloro group [sic; chloride] the methyl sulfate group.

The other agents that can be used in the compositions according to the invention are nonionic surfactants, such as alkoxyated fatty alcohols, alkoxyated alkylphenols, alkoxyated carboxylic acids and alkoxyated ethanolamides. These agents contribute an additional emulsifying and stabilizing effect, but they are not always required and, according to the present invention, they are never used alone, but only in combination with the viscosity-reducing organic salts. Their only purpose is to complete the action of these salts: their hydrophilic-lipophilic balance (HLB) must be between 6 and 15.5, preferably between 8 and 15.5.

It is naturally possible to use a combination of these salts and these nonionic [compounds], but always in a small concentration. The cumulative content of the organic salts or of the nonionic agents must be less than the cumulative content of cationic surfactants, preferably less than 30% of the cumulative weight content of the surfactant(s). Preferably, the ratio by weight of the cationic surfactants to the weight of the organic salts and of the nonionic agents is preferably between 10:3 and 100:1.

In addition to the cationic surfactants, the reducing organic salts and the nonionic agents present in the formulation, it is possible, and even advised, to add functional additives and additives for convenience, such as dispersants, complexing agents, bactericides, antistatic agents and dyes, optical brighteners, organic solvents, perfumes with or without solubilizer, depending on the desired effects, if these effects have not already been provided by the cationic surfactant(s), the viscosity-reducing organic salt(s) or the nonionic agent(s).

The preparation of the concentrated formulations based on cationic surfactants according to the invention generally consists of mixing the constituents by drawing, with stirring, hot water at approximately 30-60°C into the molten surfactant(s), or vice versa, in pouring the cationic surfactants into the hot water, the water containing or not containing the perfume(s) and/or the nonionic agent(s), followed by the addition, optionally after cooling to approximately 20-30°C, of the viscosity-reducing organic salt(s) in a sufficient quantity, as well as any other optional additives.

#### Example 1

17.65 g of an 85% solution of N-methyl-N, N-di(2-(C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-acyloxy)ethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium methyl sulfate at 40°C are mixed with 81.30 g of tap water at 40°C with slow stirring. After cooling to 20°C, a pseudoplastic emulsion is prepared which has the appearance of a mobile gel whose viscosity is on the order of 500 mPa·sec. To this formulation, 0.5 g of N-methyl-N,N,N-tri(2-hydroxyethyl)ammonium methyl sulfate is then added. The result is a fluid emulsion that is stable at 20°C and whose viscosity is approximately 50 mPa·sec. It is then possible to add to this fluid emulsion, containing 15% cationic softener surfactant, the other additives such as dyes or perfumes.

Example 2

18.65 g of an 85% alcohol solution of N-methyl-N, N-di(2-C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-acyloxy)ethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium methyl sulfate containing 1 g of nonylphenol ethoxylated with 14 molecules of ethylene oxide, at 40°C, are mixed with 80.35 g of tap water at 40°C with slow stirring. After mixing, 0.5 g of sodium gluconate is added, and then the mixture is allowed to cool with stirring. The result is a fluid emulsion whose viscosity is approximately 50 mPa·sec.

Example 3

13.33 g of dimethyldistearylammonium chloride molten with 75% active substance in a water-alcohol medium are mixed with 86.7 g of water at approximately 50°C; after the mixing, 0.5 g of sodium gluconate, at approximately 30-35°C, is added, and the mixture is allowed to cool with stirring; the result is a fluid emulsion whose viscosity is approximately 60 mPa·sec.

Example 4

80.3 g of water at 40°C are added with stirring to a mixture consisting of 8 g of distearyldimethylammonium chloride with 85% active substance, of 9.6 g of N-methyl-N, N-di(2-(C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-acyloxy)ethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium methyl sulfate with 85% active substance, of 1 g of nonylphenol ethoxylated with 14 molecules of ethylene oxide and of 0.6 g of

perfume. After homogenization, 0.5 g of N-methyl-N,N,N-tri(2-hydroxyethyl)ammonium is added, and the mixture is allowed to cool with stirring. The result is an emulsion whose viscosity is approximately 50 mPa·sec.

#### Example 5

78.9 g of water at 40°C are added with stirring to a mixture of 20 g of a solution with 75% active substance of N,N-di(2-(C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl)amidoethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium lactate and 0.6 g of perfume. After homogenization, the mixture is allowed to cool to ambient temperature, but 0.5 g of sodium gluconate is always added with stirring. The result is an emulsion whose viscosity is approximately 130 mPa·sec.

#### Example 6

17.65 g of an 85% solution of N-methyl-N, N-di(2-(C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-acyloxy)ethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium methyl sulfate at 40°C are mixed with 81.30 g of tap water at 40°C with weak stirring. After cooling to 20°C, the result is a pseudoplastic emulsion with the appearance of a mobile gel whose viscosity is on the order of 500 mPa·sec. To this emulsion, 0.5 g of N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)-N,N'-dimethylethylenediammonium di(methyl sulfate) is then added. The result is a fluid emulsion which is stable at 20°C and whose viscosity is approximately 30 mPa·sec. It is then possible to



add to this fluid emulsion, containing 15% of cationic softener surfactant, additives such as dyes and perfumes.

### Claims

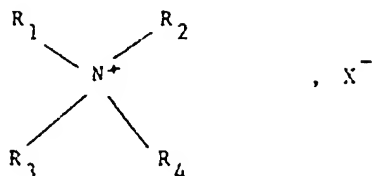
1. Concentrated softener composition for textiles or fibers, characterized in that it contains, by weight with respect to the total weight of the composition, 10-25% of at least one cationic quaternary ammonium surfactant in combination with a viscosity-reducing organic salt, the viscosity of said composition being less than 300 mPa·sec.

2. Composition according to Claim 1, characterized in that it contains an addition of at least one nonionic surfactant as stabilizing or emulsifying agent.

3. Composition according to one of Claims 1 or 2, characterized in that it contains one or more functional additives or additives for convenience, selected from dispersants, complexing agents, bactericides, antistatic agents, dyes, optical brighteners and perfumes.

4. Composition according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the cationic softener surfactant is selected from:

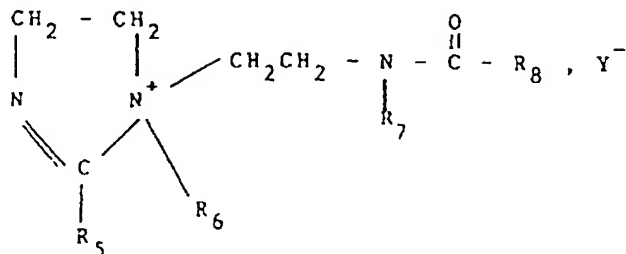
a) quaternary ammonium salts with the general formula:



in which  $R_1$  and  $R_2$ , which may be identical or different, represent independently of each other hydrogen or lower alkyl or lower hydroxyalkyl radicals containing 1 to 4 carbon atoms, which may or may not be substituted, and which may or may not be interrupted by one or more ester, ether or amido functional groups, or which consist of polyalksoxylated chains containing 1 to 5 ether functions,

-  $R_3$  and  $R_4$ , which may be identical or different, each represent, independently of each other, long-chain alkyl radicals containing 10 to 24 carbon atoms which may or may not be substituted and/or interrupted by ester, ether, amido or hydroxy functional groups, and  $X^-$  represents an anion selected from chlorides, bromides, methyl sulfates, ethyl sulfates, acetates, lactates, formates, gluconates or phosphates;

b) the salts of alkylimidazolinium or the products of their hydrolysis with the formula:

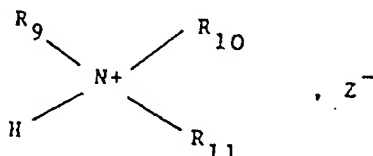


in which:

$\text{R}_5$  is an alkyl radical containing from 8 to 25 carbon atoms, which may or may not be connected by double bonds,  $\text{R}_6$  is a hydrogen or an alkyl radical containing 1 to 3 carbon atoms, which may or may not be substituted by one or more hydroxy or carboxy groups,  $\text{R}_7$  is a hydrogen or an alkyl radical containing from 1 to 4 carbon atoms,  $\text{R}_8$  is an alkyl radical containing from 9 to 25 carbon atoms, which may or may not be connected by one or more double bonds,  $\text{Y}^-$  is an anion of the chloride, bromide, methyl sulfate, ethyl sulfate, acetate, lactate, formate, gluconate or phosphate type.

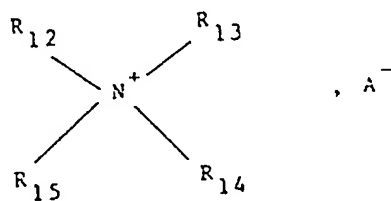
5. Composition according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that the viscosity-reducing organic salt is selected from:

a) amine salts with a molecular weight between 150 and 450, with the general formula:



$R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  being 1 or more hydrogens or radicals containing from 1 to 6 carbon atoms, which may or may not be substituted by one or more hydroxylated groups, and which may or may not be interrupted by ester, ether, amide, hydroxy [or] carboxy functions, and  $Z^-$  is an ion of the chloride, bromide, sulfate, nitrate, formate, acetate, lactate, gluconate, phosphate similar types.

b) the quaternary ammonium salts, with molecular weight between 100 and 450, with the general formula:

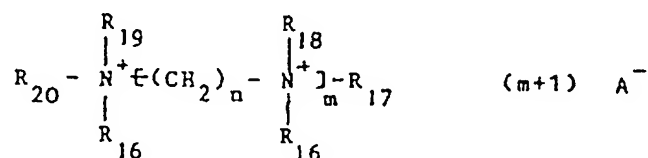


[in which:]

$R_{12}$  is an alkyl radical containing from 1 to 3 carbon atoms,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  and  $R_{15}$  are radicals of 1 to 5 carbon atoms, optionally substituted by one or more hydroxy groups and which may or may not be interrupted by ester, ether [or] amide functions, and  $A^-$  is an anion of the chloride, bromide, methyl sulfate, ethyl sulfate or phosphate type.

c) salts of carboxylic mono- or polyacids of amines, of alkaline metals, or alkaline-earth metals, containing in their anionic part from 5 to 8 carbon atoms, which may or may not be substituted by one or more hydroxy functions, and containing one or more carboxylic functions, whose molecular weight is between 150 and 450,

d) the quaternary polyammonium salts having the formula:



in which:

- $R_{16}$  is a hydrogen atom or an alkyl radical containing preferably 1 to 3 carbon atoms;
- $R_{17}$ ,  $R_{18}$ ,  $R_{19}$  and  $R_{20}$  are radicals having from 1 to 5 carbon atoms, with or without substitution, and which may or may not be

interrupted by functions of the -OH, -O-, -COO-, -CONH-, COOH, COONa, etc., type.

- A<sup>-</sup> is an anion selected preferably from chlorides, methyl sulfate, ethyl sulfates, bromides, phosphate and similar compounds,
- n is a whole number between 1 and 6,
- m is a whole number between 1 and 12, the carbon chain connecting the nitrogen atoms being optionally interrupted by one or more functions of ether, ester or amide type.

6. Composition according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that it contains a nonionic surfactant selected from alkoxylated fatty alcohols, alkoxylated alkylphenols, alkoxylated carboxylic acids and alkoxylated ethanolamides whose HLB is between 6 and 15.5, preferably 8 and 15.5.

7. Composition according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that the weight ratio of the cationic surfactants to the total weight of the nonionic stabilizing additives and the viscosity-reducing organic salts is between 10:3 and 100:1.

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt: 85400960.2

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 11 D 1/62**  
**C 11 D 3/20, C 11 D 1/835**

⑳ Date de dépôt: 15.05.85

③① Priorité: 16.05.84 FR 8407601  
06.03.85 FR 8503308

④③ Date de publication de la demande:  
18.12.85 Bulletin 85/51

⑧④ Etats contractants désignés:  
DE GB IT

⑦① Demandeur: **STEPAN EUROPE, Société anonyme dite:**  
**La Brandegaudière BP 127**  
**F-38340 Voreppe(FR)**

⑦② Inventeur: Nivollet, Paul  
111 rue Plein Soleil  
F-38340 Voreppe(FR)

⑦② Inventeur: Parlongue, Vincent  
10 Route de Grenoble  
F-38430 Moirans(FR)

⑦② Inventeur: Godefroy, Lionel  
Le Clos Berard Bat. B Rue La Brunetière  
F-38500 Voiron(FR)

⑦④ Mandataire: Gillard, Marie-Louise et al,  
Cabinet Beau de Loménie 55, Rue d'Amsterdam  
F-75008 Paris(FR)

⑤④ Compositions adoucissantes concentrées à base d'agents tensio-actifs cationiques d'ammonium quaternaire.

⑤⑦ Compositions adoucissantes concentrées à base d'agents tensio-actifs cationiques d'ammonium quaternaire.

Les compositions selon l'invention contiennent en poids, par rapport au poids total de la composition, de 10 à 25% d'au moins un agent tensio-actif cationique de type ammonium quaternaire en combinaison avec un sel organique abaisseur de viscosité, la viscosité de ladite composition étant inférieure à 300 millipascals-seconde.

Application: adoucissants pour textiles.

Compositions adoucissantes concentrées à base d'agents tensio-actifs cationiques d'ammonium quaternaire.

La présente invention a pour objet des compositions ou formulations aqueuses concentrées à base de composés d'ammonium quaternaire tensio-actifs, destinées en particulier à l'adoucissement des textiles; elle concerne également la préparation de ces formulations.

Les adoucissants textiles concentrés sont des produits qui sont de plus en plus recherchés aussi bien par les formulateurs que par les utilisateurs. En effet, ces produits offrent de nombreux avantages, à qualité égale, par rapport aux adoucissants textiles ordinaires qui contiennent environ 4 à 6% de sels d'ammonium quaternaire.

Pour l'utilisateur ils sont généralement d'un prix intéressant, conditionnés dans des emballages plus petits (ils occupent donc moins de volume) et sont souvent plus économiques. Pour le fabricant, à matière active égale, les conditionnements sont plus réduits, c'est-à-dire que les frais de conditionnement et le coût des emballages sont moindres, les frais de stockage, de transport et de manutention sont également réduits et les capacités de fabrication sont accrues. Le seul défaut de ces formulations est qu'elles sont plus difficiles à réaliser, en particulier au point de vue stabilité et fluidité. En effet, ces formulations doivent rester suffisamment fluides pour s'écouler correctement dans les systèmes de distribution des machines à laver le linge bien que, bien sûr, une dilution de la formulation pour arriver à ce but, quoique plus contraignante, soit toujours possible.

Les formulations adoucissantes aqueuses concentrées selon l'invention contiennent, en poids par rapport au poids total de la composition, 10 à 25% d'au moins un agent tensio-actif cationique de type ammonium

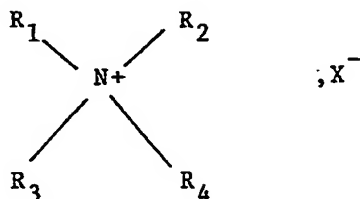


quaternaire en combinaison avec un agent abaisseur de viscosité en quantité suffisante pour que la viscosité de ladite formulation soit inférieure à 300 millipascals-seconde.

5 Les formulations selon l'invention peuvent contenir en outre des agents tensio-actifs non ioniques à titre d'agents émulsifiants et stabilisants.

10 Dans les formulations selon l'invention on peut utiliser n'importe quel type d'agent tensio-actif cationique à base d'ammonium quaternaire ayant au moins une chaîne alkyle supérieur. De tels agents tensio-actifs sont pratiquement insolubles dans l'eau aux concentrations en poids de 5 à 20 % ou plus.

15 Parmi les agents tensio-actifs cationiques préférés aux fins de l'invention, on peut citer les composés de formule :



20 dans laquelle :

- $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou des radicaux alkyle inférieur ayant de 1 à 4 atomes de carbone substitués ou non et interrompus ou non par un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que -OH, -O-, -CONH-, -COO-, etc. et/ou des chaînes polyalcoylées contenant de 1 à 5 fonctions éther, telles que les chaînes polyéthoxylées ou polypropoxylées.
- $R_3$  et  $R_4$  représentent des radicaux à longue chaîne aliphatique à caractère lipophile, formés de 10 à environ 24 atomes de carbone, de préférence 12 à 20 atomes de carbone, reliés ou non par une ou des doubles liaisons,

substitués ou non et interrompus ou non par au moins un groupement fonctionnel tel que -OH-, -O-, -CONH-, -COO-, etc.

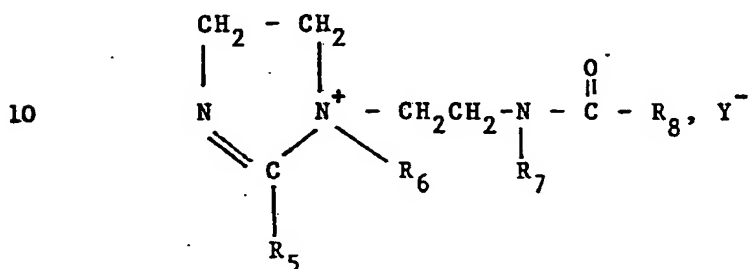
- X est un anion qui est de préférence un ion chlorure, bromure, méthylsulfate, éthylsulfate, acétate, lactate, formiate, gluconate, phosphate, etc.

Des exemples représentatifs de ces agents tensio-actifs cationiques adoucissants pour les textiles sont :

- 10 le chlorure de diméthyl-di(suif hydrogéné)ammonium, le chlorure de diméthyl-di(suif)ammonium, le méthylsulfate de diméthyl-di(suif)ammonium, le chlorure de diméthyl-di(palme)ammonium, le chlorure de diméthyl-dihexadécyl-ammonium, le chlorure de diméthyl-di-octa-
- 15 décyl-ammonium, le chlorure de diéthyl-dihexadécyl-ammonium, le chlorure de dieicosyldiméthyl-ammonium, le méthylsulfate de di(2-stéaroyloxyéthyl)méthyl-2-hydroxyéthylammonium, le méthylsulfate de di(2-palmitoyloxyéthyl)méthyl-2 hydroxyéthylammonium, le méthyl-
- 20 sulfate de di(2-alkyloxyloxyéthyl)méthyl-2-hydroxyéthyl-ammonium, les lactate, gluconate ou acétate de N,N-bis(2-alkylamidoéthyl) N-(2-hydroxyéthyl)amine et les produits éthoxylés ou propoxylés en chaîne suif, oléine, palme, suif hydrogéné ou stéarique. Les
- 25 lactate, gluconate ou acétate de N,N-bis(2-alkylamidoéthyl)-N(2-hydroxypropyl)amine et les produits éthoxylés ou propoxylés en chaîne suif, oléine, palme, suif hydrogéné ou stéarique. Le chlorure ou le méthylsulfate de N,N- bis-(2-alkylamidoéthyl)-N-(2-hydroxyéthyl)-N-
- 30 méthyl-ammonium et les produits éthoxylés ou propoxylés en chaîne suif, oléine, suif hydrogéné, palme, stéarique. Le chlorure ou le méthylsulfate de N,N-bis(2-alkylamidoéthyl)-N-(2-hydroxypropyl)-N-méthyl-ammonium et les produits éthoxylés ou propoxylés en chaîne suif, oléine,
- 35 palme, suif hydrogéné, stéarique. Le chlorure ou méthyl-

sulfate de N,N-bis(alkyl)-N(2-hydroxypropyl)-N-méthyl-  
 ammonium en chaîne suif, oléine ou palme. Le chlorure ou  
 le méthylsulfate de N-alkyl-N-(2-alkyl acétate ester)  
 N,N-diméthylammonium en chaîne suif, palme, suif hydro-  
 5 géné, oléine ou stéarique.

Parmi les agents tensio-actifs on citera  
 également les imidazoliniums ayant pour formule :



ou leurs produits d'hydrolyse,  
 dans laquelle :

- 15  $\text{R}_5$  est un radical alkyle contenant 8 à 25 atomes de  
 carbone reliés ou non par une ou des doubles liaisons,  $\text{R}_6$   
 est un hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à  
 4 atomes de carbone, de préférence de 1 à 3 atomes de  
 carbone, substitués ou non par un ou des groupements  
 20 hydroxy ou carboxy,  $\text{R}_7$  est un hydrogène ou un radical  
 alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,  $\text{R}_8$  est un  
 radical alkyle contenant de 9 à 25 atomes de carbone,  
 de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, reliés ou non  
 par une ou des doubles liaisons; Y est un anion de  
 25 préférence de type chlorure, bromure, méthylsulfate,  
 éthylsulfate, acétate, lactate, formiate, gluconate,  
 phosphate etc.

Ces composés d'imidazolinium comprennent  
 en particulier le méthoxysulfate de 1-méthyl-1(alkyl(suif)-  
 30 amido)éthyl-2-alkyl(suif)-4,5 dihydroimidazolinium, le  
 chlorure de 2-méthyl-1(alkylpalme-amido)éthyl-2-heptadécyl-

4,5-dihydroimidazolinium, le chlorure de 2-heptadécyl-1-méthyl-1-(2-stéarylamido)éthyl-imidazolinium, le chlorure de 2-lauryl-1-hydroxyéthyl-1 oléyl-imidazolinium.

Un ou plusieurs de ces agents tensio-actifs cationiques sont présents dans la formulation selon l'invention à une concentration supérieure ou égale à 10% en poids. Au-dessous de ces concentrations, des émulsions stables et peu visqueuses dont la viscosité est inférieure à 300 millipascals-seconde sont faciles à préparer. Le choix de la concentration en tensio-actifs cationiques est déterminé en fonction de considérations pratiques. La concentration en tensio-actifs cationiques peut aller de 10% à 25% ou plus, mais elle est généralement de l'ordre de 15 à 20% en poids.

L'autre constituant essentiel des formulations selon l'invention est un agent abaissant la viscosité des émulsions concentrées à base d'agents tensio-actifs cationiques de type ammonium quaternaire, de manière à obtenir des formulations facilement coulables à température ordinaire.

Il est bien connu que l'addition de sels généralement minéraux, dans des émulsions contenant au moins 4% d'agents tensio-actifs cationiques, permet d'en réduire sensiblement la viscosité; mais par l'utilisation de ces sels, on se trouve très vite limité en concentration et par ailleurs les émulsions ainsi préparées évoluent assez rapidement en viscosité au cours du stockage ou se séparent en deux phases, même à température ordinaire.

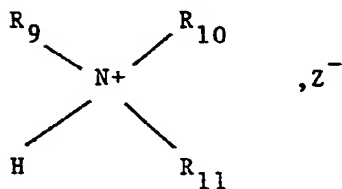
Les agents abaisseurs de viscosité utilisés dans les formulations selon l'invention sont des sels organiques dont la structure particulière leur assure une grande efficacité vis-à-vis des agents tensio-actifs cationiques mais aussi vis-à-vis de l'eau (par leur faculté de créer des liaisons hydrogène avec l'eau). Ces effets conjugués permettent d'obtenir un abaissement

surprenant de la viscosité avec une bonne stabilité dans le temps et sans risque de rupture.

La structure particulière de ces sels organiques est due à la présence de plusieurs atomes à caractère électronégatif, choisis parmi l'oxygène, l'azote, les halogènes et similaires, qui sont susceptibles de se combiner aux molécules d'eau par des liaisons hydrogène.

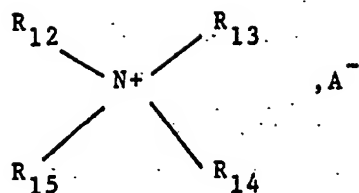
Ces agents abaisseurs de viscosité comprennent notamment les sels organiques, tels que les sels d'amines, les sels d'ammonium quaternaire ou de polyammonium quaternaire, les carboxylates, dont le poids moléculaire est compris entre 50 et 500 et de préférence entre 100 et 450.

Les sels d'amines sont de préférence des sels de formule :



dans laquelle :

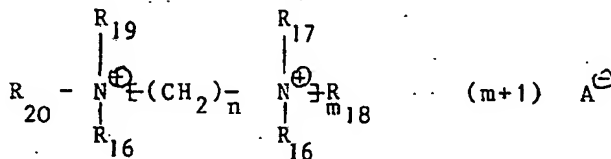
- $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$  sont l'hydrogène ou des radicaux contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 5 atomes de carbone, substitués ou non et interrompus ou non par une ou des fonctions, telles que  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COONa}$ , etc.
- $\text{Z}^-$  est un anion choisi parmi des anions minéraux de type chlorure, bromure, sulfate, nitrate, phosphate, etc. ou des anions organiques, tels que par exemple les gluconates, les glutamates et similaires. Ces sels ont en général un poids moléculaire compris entre 150 et 450. Les sels d'ammonium quaternaire sont de préférence des sels de formule :



dans laquelle :

- 5 -  $R_{12}$  est de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  sont des radicaux ayant de 1 à 5 atomes de carbone, substitués ou non et interrompus ou non par des fonctions du type  $-OH$ ,  $-O-$ ,  $-COO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-COOH$ ,  $-COONa$ , etc.
- 10 -  $A^-$  est un anion choisi de préférence parmi les chlorures, méthylsulfates, éthylsulfates, bromures, phosphates et similaires. Leur poids moléculaire est généralement compris entre 100 et 450.

Les sels de polyammonium quaternaire sont de préférence des sels de formule :



dans laquelle :

- 20 -  $R_{16}$  est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de préférence 1 à 3 atomes de carbone,
- $R_{17}$ ,  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ , et  $R_{20}$  sont des radicaux ayant de 1 à 5 atomes de carbone, substitués ou non et interrompus ou non par des fonctions du type  $-OH$ ,  $-O-$ ,  $-COO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-COOH$ ,  $-COONa$ , etc.
- 25 -  $A^-$  est un anion choisi de préférence parmi les chlorures, méthylsulfates, éthylsulfates, bromures, phosphates et similaires.
- $n$  est un nombre entier compris entre 1 et 6.
- 30 -  $m$  est un nombre entier compris entre 1 et 12, la chaîne carbonée reliant les atomes d'azote pouvant éventuellement

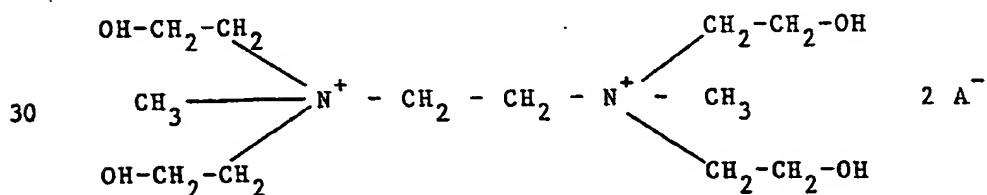
être interrompue par une ou plusieurs fonctions de type ester, éther ou amide.

Leur poids moléculaire est en général compris entre 200 et 2000, de préférence entre 200 et 1200.

5 Les carboxylates sont des sels d'amines, de métaux alcalins ou alcalinoterreux de mono- ou poly-acides carboxyliques contenant 5 à 8 atomes de carbone, et un ou plusieurs groupes de type carboxyle et/ou hydroxyle.

10 A titre d'exemples de sels organiques particulièrement préférés aux fins de l'invention, on peut citer les gluconates, glutamates de monoéthanolamine, de diéthanol-  
 15 amine, de triéthanolamine ; le chlorure ou le méthylsulfate de N,N,N-tris(2-hydroxyéthyl)-N-méthylammonium ; le chlorure ou l'éthylsulfate de N,N,N-tris(2-hydroxyéthyl)-N-éthylammonium ; le chlorure ou le méthylsulfate de N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-N,N-diméthylammonium ; le  
 20 chlorure ou le méthylsulfate de N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-N-éthyl-N-méthylammonium ; le chlorure ou l'éthylsulfate de N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-N,N-diéthylammonium ; les acides gluconique et glutamique ainsi que leurs sels de sodium, potassium et ammonium.

25 A titre d'exemples de sels de polyammonium quaternaire appropriés aux fins de l'invention, on peut citer le dichlorure ou le diméthylsulfate de N,N,N',N'-tétrakis(2-hydroxyéthyl)-N,N'-diméthyléthylène-diammonium de formule :



dans laquelle A est le groupe chloro ou le groupe méthylsulfate.

Les autres agents qui peuvent être utilisés dans les compositions selon l'invention sont des agents tensio-actifs non ioniques, tels que les alcools gras alcoxylés, les alkylphénols alcoxylés, les acides carboxyliques alcoxylés, les éthanolamides alcoxylés. Ces agents apportent un effet émulsifiant et stabilisant complémentaire mais ne sont pas toujours nécessaires et, selon la présente invention, ils ne sont jamais utilisés seuls mais uniquement en combinaison avec les sels organiques abaisseurs de viscosité. Ils ne servent qu'à compléter l'action de ces sels : leur balance hydrophile-lipophile (HLB) doit être comprise entre 6 et 15,5 et de préférence entre 8 et 15,5.

Il est bien sûr possible d'utiliser une combinaison de ces sels et de ces non ioniques mais toujours en faible concentration. La teneur cumulée des sels organiques et des agents non ioniques doit être inférieure à la teneur cumulée en agents tensio-actifs cationiques et de préférence inférieure à 30% de la teneur pondérale cumulée du ou des tensio-actifs cationiques. De préférence, le rapport pondéral des agents tensio-actifs cationiques au poids des sels organiques et des agents non ioniques est de préférence compris entre 10:3 et 100:1.

En plus des agents tensio-actifs cationiques, des sels organiques abaisseurs de viscosité et des agents non ioniques présents dans la formulation, il est possible et même conseillé d'ajouter des additifs fonctionnels et de confort, tels que des dispersants, des complexants, des bactéricides, des antistatiques et des colorants, des azurants optiques, des solvants organiques, des parfums avec ou sans solubilisant, selon les effets recherchés, si ces effets ne sont pas déjà apportés par le ou les agents tensio-actifs cationiques, le ou les sels organiques abaisseurs de viscosité et le ou les agents non ioniques.



La préparation des formulations concentrées à base de tensio-actifs cationiques selon l'invention consiste généralement à mélanger les constituants en versant, sous agitation, de l'eau chaude vers 30 à 60°C, dans le ou les tensio-actifs cationiques fondus, ou inversement, à verser les tensio-actifs cationiques dans l'eau chaude, l'eau contenant ou non le ou les parfums et le ou les agents non ioniques, puis à y ajouter, éventuellement après refroidissement vers 20 à 30°C, le ou les sels organiques abaisseurs de viscosité en quantité suffisante et éventuellement les autres additifs.

#### Exemple 1

On mélange 17,65 g d'une solution à 85% de méthylsulfate de N-méthyl-N,N-di[2-(C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-acyloxy)-éthyl]-N-(2-hydroxyéthyl)-ammonium à 40°C avec 81,30 g d'eau de ville à 40°C sous faible agitation. Après refroidissement à 20°C on obtient une émulsion pseudo-plastique présentant l'aspect d'un gel mobile dont la viscosité est de l'ordre de 500 millipascals-seconde. On ajoute alors à cette émulsion 0,5 g de méthylsulfate de N-méthyl-N,N,N-tri(2-hydroxyéthyl)-ammonium. On obtient une émulsion fluide stable à 20°C dont la viscosité est voisine de 50 millipascals-seconde. Il est alors possible d'ajouter à cette émulsion fluide, contenant 15% de tensio-actif cationique adoucissant, les autres additifs tels que colorants et parfums.

#### Exemple 2

On mélange 18,65 g d'une solution alcoolique à 85% de méthylsulfate de N-méthyl-N,N-di[2-(C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-acyloxy)-éthyl]-N-(2-hydroxyéthyl)-ammonium contenant 1 g de nonylphénol éthoxylé avec 14 molécules d'oxyde d'éthylène, à 40°C, avec 80,35 g d'eau de ville à 40°C sous faible agitation. Après mélange on ajoute 0,5 g de gluconate de sodium puis on laisse refroidir sous agitation. On obtient une émulsion fluide dont la viscosité est voisine de 50 millipascals-seconde.

Exemple 3

On mélange 13,33 g de chlorure de diméthyl-distéaryl-ammonium fondu à 75% de matière active en milieu hydroalcoolique avec 86,7 g d'eau vers 50°C; après mélange on ajoute vers 30-35°C 0,5 g de gluconate de sodium puis on laisse refroidir sous agitation; on obtient une émulsion fluide dont la viscosité est voisine de 60 millipascals-seconde.

Exemple 4

On ajoute sous agitation 80,3 g d'eau à 40°C à un mélange formé de 8 g de chlorure de distéaryl-diméthyl-ammonium à 85% de matière active, de 9,6 g de méthylsulfate de N-méthyl-N,N-di[2-(C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-acyloxy)-éthyl]-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium à 85% de matière active, de 1 g de nonylphénol éthoxylé avec 14 molécules d'oxyde d'éthylène et 0,6 g de parfum. Après homogénéisation on ajoute 0,5 g de N-méthyl-N,N,N-tri(2-hydroxyéthyl)ammonium et on laisse refroidir sous agitation. On obtient une émulsion dont la viscosité est voisine de 50 millipascals-seconde.

Exemple 5

On ajoute sous agitation 78,9 g d'eau à 40°C à un mélange de 20 g d'une solution à 75% de matière active de lactate de N,N-di[2-(alkyl C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>)amidoéthyl]-N-(2-hydroxyéthyl)-N-hydrogéoammonium et de 0,6 g de parfum. Après homogénéisation on laisse refroidir à température ordinaire puis on ajoute toujours sous agitation 0,5 g de gluconate de sodium. On obtient une émulsion dont la viscosité est voisine de 130 millipascals-seconde.

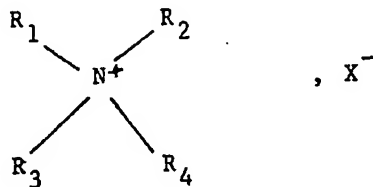
Exemple 6.

On mélange 17,65 g d'une solution à 85 % de méthylsulfate de N-méthyl-N,N-di[2-(C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-acyloxy)-éthyl]-N-(2-hydroxyéthyl)-ammonium à 40°C avec 81,30 g d'eau de ville à 40°C sous faible agitation. Après refroidissement à 20°C, on obtient une émulsion pseudoplastique présentant l'aspect d'un gel mobile dont la viscosité est de l'ordre de 500 mPa.s. On ajoute alors à cette émulsion 0,5 g de diméthylsulfate de N,N,N',N'-tétrakis(2-hydroxyéthyl)-N,N'-diméthyléthylène-diammonium. On obtient une émulsion fluide stable à 20°C dont la viscosité est voisine de 30 mPa.s. Il est alors possible d'ajouter à cette émulsion fluide, contenant 15 % de tensio-actif cationique adoucissant, des additifs tels que colorants et parfums.

REVENDEICATIONS

1. Composition adoucissante concentrée pour textiles ou fibres caractérisée en ce qu'elle contient, en poids par rapport au poids total de la composition, de 10 à 25% d'au moins un agent tensio-actif cationique de type ammonium quaternaire en combinaison avec un sel organique abaisseur de viscosité, la viscosité de ladite composition étant inférieure à 300 millipascals-seconde.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un agent tensio-actif non ionique à titre d'agent stabilisant et émulsifiant.
3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs additifs fonctionnels et de confort, choisis parmi les dispersants, les complexants, les bactéricides, les antistatiques, les colorants, les azurants optiques et les parfums.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif cationique adoucissant est choisi parmi:
- a) les sels d'ammonium quaternaire de formule générale :

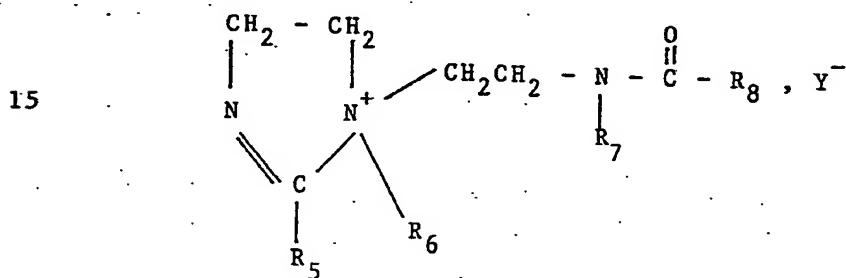
25



- dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène ou des radicaux alkyle inférieur ou hydroxy alkyle inférieur ayant 1 à 4 atomes de carbone, substitués ou non et éventuellement interrompus par un ou plusieurs

groupes fonctionnels ester, éther, amido, ou sont constituées de chaînes polyalcoylées contenant 1 à 5 fonctions éther, - R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux alkyle à longue chaîne ayant de 10 à 24 atomes de carbone éventuellement substitués et/ou interrompus par des groupes fonctionnels ester, éther, amido, hydroxy et X<sup>-</sup> représente un anion choisi parmi les chlorures, bromures, méthylsulfates, éthylsulfates, acétates, lactates, formiates, gluconates ou phosphates;

b) les sels d'alkylimidazolinium ou leurs produits d'hydrolyse de formule :

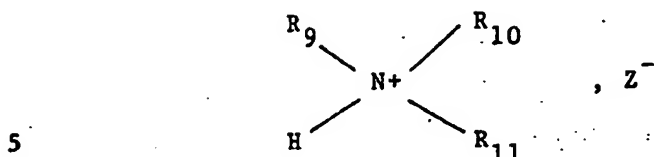


dans laquelle :

- R<sub>5</sub> est un radical alkyle contenant de 8 à 25 atomes de carbone reliés ou non par une ou des doubles liaisons, R<sub>6</sub> est un hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone substitués ou non par un ou des groupements hydroxy ou carboxy, R<sub>7</sub> est un hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, R<sub>8</sub> est un radical alkyle contenant de 9 à 25 atomes de carbone reliés ou non par une ou des doubles liaisons, Y<sup>-</sup> est un anion du type chlorure, bromure, méthylsulfate, éthylsulfate, acétate, lactate, formiate, gluconate, phosphate.

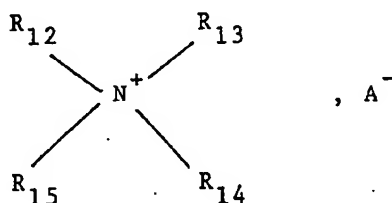
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le sel organique abaisseur de viscosité est choisi parmi :

a) les sels d'amine de poids moléculaire compris entre 150 et 450, de formule générale :



10  $\text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}$  étant l'un ou des hydrogènes ou des radicaux contenant de 1 à 6 atomes de carbone substitués ou non par un ou des groupements hydroxylés et interrompus ou non par des fonctions ester, éther, amide, hydroxy, carboxy et  $\text{Z}^-$  est un anion de type chlorure, bromure, sulfate, nitrate, formiate, acétate, lactate, gluconate, phosphate et similaires.

15 b) les sels d'ammonium quaternaire, de poids moléculaire compris entre 100 et 450, de formule générale :



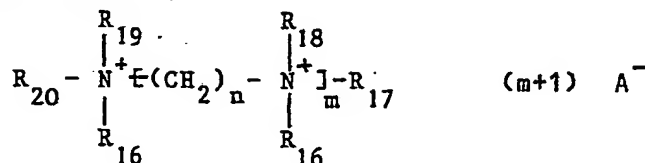
20  $\text{R}_{12}$  est un radical alkyle de 1 à 3 atomes de carbone,  $\text{R}_{13}, \text{R}_{14}, \text{R}_{15}$  sont des radicaux de 1 à 5 atomes de carbone éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements hydroxy et interrompus ou non par des fonctions ester, éther, amide et  $\text{A}^-$  est un anion de type chlorure, bromure, méthylsulfate, éthylsulfate ou phosphate.

25 c) les sels de mono- ou de poly-acides carboxyliques d'amines, de métaux alcalins, ou alcalino-terreux contenant dans leur partie anionique de 5 à 8 atomes de carbone substitués ou non par une ou plusieurs fonctions hydroxyles et contenant un ou plusieurs

30

fonctions carboxyliques, dont le poids moléculaire est compris entre 150 et 450.

d) les sels de polyammonium quaternaire répondant à la formule :



dans laquelle :

- $\text{R}_{16}$  est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de préférence 1 à 3 atomes de carbone ;
- $\text{R}_{17}$ ,  $\text{R}_{18}$ ,  $\text{R}_{19}$  et  $\text{R}_{20}$  sont des radicaux ayant de 1 à 5 atomes de carbone, substitués ou non et interrompus ou non par des fonctions du type  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COONa}$ , etc.
- $\text{A}^-$  est un anion choisi de préférence parmi les chlorures, méthylsulfates, éthylsulfates, bromures, phosphates et similaires,
- $n$  est un nombre entier compris entre 1 et 6.
- $m$  est un nombre entier compris entre 1 et 12, la chaîne carbonée reliant les atomes d'azote pouvant éventuellement être interrompue par une ou plusieurs fonctions de type éther, ester ou amide.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle

contient un agent tensio-actif non ionique choisi parmi les alcools gras alcoylés, les alkylphénols alcoylés, les acides carboxyliques alcoylés et les éthanolamides alcoylés dont la HLB est comprise entre 6 et 15,5, de préférence 8 et 15,5.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le rapport pondéral des agents tensio-actifs cationiques au poids total des additifs non ioniques stabilisateurs et des sels organiques abaisseurs de viscosité est

compris entre 10 : 3 et 100 : 1.